

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-238988

(43) 公開日 平成5年(1993)9月17日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 0 7 C 69/653 | | 9279-4H | | |
| 67/00 | | | | |
| 67/08 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-78498

(22) 出願日 平成4年(1992)2月28日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 猪俣 博

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 樽見 康郎

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 岩見谷 周志

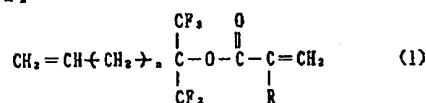
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素有機化合物及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 式(1):

【化1】

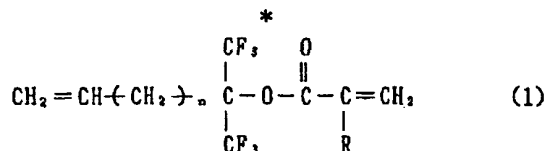


(式中、Rは水素原子又はメチル基であり、nは0又は1の整数である。)で表される含フッ素有機化合物。含フッ素不飽和アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とを脱水剤の存在下で反応させることを特徴とする前記含フッ素有機化合物の製造方法、及び含フッ素不飽和アルコールと有機リチウムとを反応させ、リチウムアルコキシドとし、該リチウムアルコキシドと塩化アクリル又は塩化メタクリルとを反応させることを特徴とする前記含フッ素有機化合物の製造方法。

【効果】 様々な化合物と反応し、それらの化合物にトリフルオロメチル基を導入することができ、それらの化合物の撥水性、耐湿性、その他のフッ素材料への適合性等を向上させることができると期待される。

【特許請求の範囲】

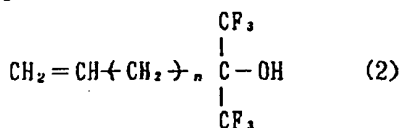
【請求項1】 式(1):



(式中、Rは水素原子又はメチル基であり、nは0又は1の整数である。)で表される含フッ素有機化合物。

【請求項2】 式(2):

【化2】



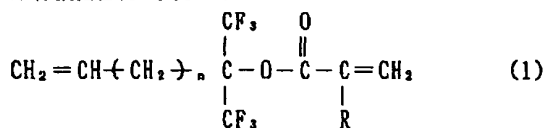
(式中、nは0又は1の整数である。)で表される含フッ素不飽和アルコールと、アクリル酸又はメタクリル酸とを脱水剤の存在下で反応させることを特徴とする請求項1に記載の含フッ素有機化合物の製造方法。

【請求項3】 上記式(2)で表される化合物と、有機リチウムとを反応させ、リチウムアルコキシドとし、次に前記リチウムアルコキシドと塩化アクリル又は塩化メタクリルとを反応させることを特徴とする請求項1に記載の含フッ素有機化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

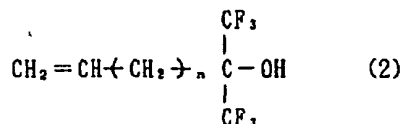
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一分子中にアクリロキシル基又はメタクリロキシル基、ビニル基、及びトリフルオロメチル基を有する含フッ素有機化合物に関する。 ※30



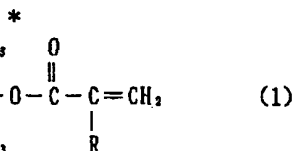
(式中、Rは水素原子又はメチル基であり、nは0又は1の整数である。)で表される含フッ素有機化合物を提供する。また、本発明は、式(2):

【化4】



(式中、nは0又は1の整数である。)で表される含フッ素不飽和アルコールと、アクリル酸又はメタクリル酸とを脱水剤の存在下で反応させることを特徴とする上記式(1)で表される含フッ素有機化合物の製造方法を提供する。更に、本発明は、上記式(2)で表される化合物と、有機リチウムとを反応させ、リチウムアルコキシド

*【化1】



※【0002】

【従来の技術】 従来から、一分子中にアクリロキシル基又はメタクリロキシル基及びビニル基を有するアリルアクリレート又はアリルメタクリレートが知られており、それらは単独で重合することにより高分子体を形成したり、分子内に炭素-炭素の二重結合を有する化合物と共重合して高分子体を形成することから工業的に幅広く利用されている。また、分子内にアクリル基、メタクリル基を有することからアクリル樹脂の架橋剤として使用されたり、更に、各種シラン類を付加させることにより、シランカップリング剤として使用されている。然しながら、一分子中にアクリロキシル基又はメタクリロキシル基、ビニル基及びトリフルオロメチル基を有する含フッ素有機化合物は未だ知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、一分子中にアクリロキシル基又はメタクリロキシル基、ビニル基及びトリフルオロメチル基を有する新規な含フッ素有機化合物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、式(1):

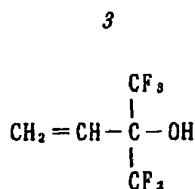
【化3】

とし、次に前記リチウムアルコキシドと塩化アクリル又は塩化メタクリルとを反応させることを特徴とする上記式(1)で表される含フッ素有機化合物の製造方法を提供する。本発明の含フッ素有機化合物は、一方の末端にアクリロキシル基又はメタクリロキシル基を有し、他方の末端にビニル基を有し、更にトリフルオロメチル基-CF₃基を有する。

【0005】 本発明の含フッ素有機化合物は、上記式(2)で表される含フッ素不飽和アルコールと、アクリル酸又はメタクリル酸とを脱水剤の存在下、通常、-30℃～30℃、好ましくは-5℃～10℃で、通常、0～120分間程度、好ましくは0～30分間程度反応させることにより製造することができる。

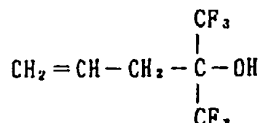
【0006】 上記式(2)で表される含フッ素不飽和アルコールは、従来から知られている化合物であり、式(3):

【化5】



で表される 1,1,1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-3-ブテン-2-オール又は式(4):

【化6】



で表される 1,1,1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-4-ペンテン-2-オールである。これらは、通常行われている方法により製造することができる。例えば、所謂グリニャール反応によって製造することができ、式(3)で表されるアルコールは、ビニルマグネシウムブロマイドとヘキサフルオロアセトンとを無水エーテル等の溶媒中で反応させた後、加水分解することにより製造することができる。また、式(4)で表されるアルコールは、アリルマグネシウムブロマイドとヘキサフルオロアセトンとを無水エーテル等の溶媒中で反応させた後、加水分解することにより製造することができる。更に、式(4)で表されるアルコールは、プロピレンとヘキサフルオロアセトンとを、例えば、40~50kg/cm²の圧力下、温度 100~150℃で5~18時間程度反応させることにより製造することもできる。

【0007】また、上記脱水剤としては、濃硫酸、発煙硫酸、五酸化リン等が挙げられる。この中で好ましいものは、発煙硫酸である。発煙硫酸を使用する場合、発煙硫酸中の三酸化イオウSO₃の濃度は、5~60重量%が好ましく、更に、20~40重量%が好ましい。

【0008】また、本発明の含フッ素有機化合物は、上記式(3)又は(4)で表される含フッ素不飽和アルコールと、有機リチウムとをエーテル系有機溶媒中、通常、-78~20℃、好ましくは、-20~0℃で、通常、0~120分間程度、好ましくは0~30分間程度反応させてリチウムアルコキシドとした後、そのリチウムアルコキシドと、塩化アクリル又は塩化メタクリルとを、通常、-20~80℃、好ましくは、0~70℃で、1~5時間程度反応させることにより、製造することができる。

【0009】上記有機リチウムとしては、例えば、メチルリチウム、n-ブチルリチウム、i-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、フェニルリチウム等が挙げられる。この中で好ましいものは、メチルリチウム、n-ブチルリチウムである。

【0010】エーテル系有機溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-n-

4

ブチルエーテル、テトラヒドロフラン等が挙げられる。この中で好ましいものは、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランである。

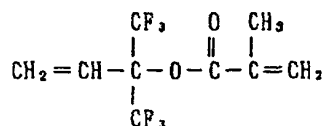
【0011】

【実施例】

実施例1

200ml三口フラスコに、1,1,1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-3-ブテン-2-オール49.0g (0.25モル)及びメタクリル酸22.1g (0.25モル)を入れて、フラスコ上部に冷却管を付けた。そのフラスコを氷浴中に入れてフラスコ内の温度を3~10℃に保ちながら、還流及びマグネティックスターラーによる攪拌下に、発煙硫酸(SO₃:30重量%, 0.19モル)を少量ずつ滴下した。上記反応混合物にクロロホルム及び水を加えて溶媒抽出を行い、クロロホルム相を回収した。そのクロロホルム相に無水硫酸ナトリウムを添加して乾燥した後、減圧蒸留して、57~58℃/23torrにおいて11.4gの生成物を得た(収率16.6%)。この化合物について、¹H-NMR、赤外線吸収スペクトル、元素分析及びMSの測定を行った。その結果を以下に示す。この結果から、得られた化合物は式:

【化7】



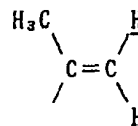
で表される化合物であると認められる。

【0012】①¹H-NMR; 溶媒 CCl₄、内部標準 T

MS

1.9ppm (s, 3H, -CH₃)5.7ppm (m, 4H, CH₂=CH-)

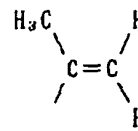
【化8】



)

40 6.1ppm (s, 1H,

【化9】



)

【0013】②赤外線吸収スペクトル; 液膜法

図1に示す。

(4)

特開平5-238988

5

③元素分析; C, H, O, F, として

| | C (%) | H (%) | F (%) |
|-----|-------|-------|-------|
| 計算値 | 41.24 | 3.08 | 43.48 |
| 測定値 | 40.89 | 3.33 | 43.01 |

④MS

262 (M⁺), 177, 157, 137, 69 (・CF₃)

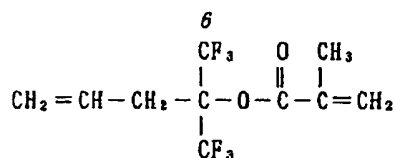
【0014】実施例2

1000ml三口フラスコに、1,1,1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-3-ブテン-2-オール50.0g (25.8ミリモル) とテトラヒドロフラン 350mlを入れて、フラスコ上部に冷却管を付けた。そのフラスコを氷浴中に入れてフラスコ内の温度を2~15℃に保ちながら、還流及びマグネティックスターラーによる攪拌下に、n-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液 (n-ブチルリチウム:15重量%) を 121.1g (n-ブチルリチウム:28.3ミリモル) を滴下した。滴下終了後、氷浴を除去して、22~28℃で攪拌しながら、テトラヒドロフラン 250mlに塩化メタクリル29.6g (28.3ミリモル) を溶解した溶液を滴下した。滴下終了後、更に 1.3時間、60~64℃で加熱還流した。上記反応混合物を水洗した後、有機溶媒相を回収した。その有機溶媒相に無水硫酸ナトリウムを添加して乾燥した後、減圧蒸留して、58℃/23torrにおいて38.8gの生成物を得た (収率57.4%)。この化合物について、実施例1と同様に¹H-NMR、赤外線吸収スペクトル、元素分析及びMSの測定を行ったところ、実施例1と同じ化合物であることが確認された。

【0015】実施例3

5000ml三口フラスコに、1,1,1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-4-ペンテン-2-オールを 294.1g (1.41モル) とテトラヒドロフラン1500mlを入れて、フラスコ上部に冷却管を付けた。そのフラスコを氷浴中に入れてフラスコ内の温度を3~13℃に保ちながら、還流及びマグネティックスターラーによる攪拌下に、n-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液 (n-ブチルリチウム:15重量%) を 682.0g (n-ブチルリチウム:1.60モル) を滴下した。滴下終了後、5~15℃で攪拌しながら、テトラヒドロフラン1500mlに塩化メタクリル 166.2g (1.59モル) を溶解した溶液を滴下した。滴下終了後、氷浴を除去して、更に40分間、40~58℃で加熱した。上記反応混合物を水洗した後、有機溶媒相を回収した。その有機溶媒相に無水硫酸ナトリウムを添加して乾燥した後、減圧蒸留して、61℃/27torrにおいて 267.8g (1.11モル) の生成物を得た (収率69%)。この化合物について、¹H-NMR、赤外線吸収スペクトル、元素分析及びMSの測定を行った。その結果を以下に示す。この結果から、得られた化合物は式:

【化10】

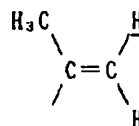


で表される化合物であると認められる。

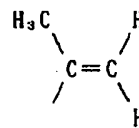
【0016】①¹H-NMR; 溶媒 CCl₄、内部標準 TMS

- 1.9ppm (d, 3H, -CH₃)
 3.2ppm (d, 2H, -CH₂-)
 5.2ppm (m, 3H, -CH=CH₂)
 5.6ppm (m, 1H,

【化11】



- 6.1ppm (d, 1H,
 【化12】



)

【0017】②赤外線吸収スペクトル; 液膜法
図2に示す。③元素分析; C₁₀H₁₀O₂F₈ として

| | C (%) | H (%) | F (%) |
|-----|-------|-------|-------|
| 計算値 | 43.49 | 3.65 | 41.27 |
| 測定値 | 43.15 | 3.88 | 41.09 |

④MS

276 (M⁺), 231, 211, 190, 171, 145, 121, 101, 86, 69 (・CF₃)

【0018】

【発明の効果】本発明の含フッ素有機化合物は、分子内にトリフルオロメチル基-CF₃を有しており、更に、反応性に富むアクリロキシ基又はメタクリロキシ基を一方の末端に有し、他方の末端に前記同様反応性に富むビニル基を有する。従って、様々な化合物と反応して、それらの化合物にトリフルオロメチル基を導入することができ、それら化合物の撥水性、耐湿性、その他のフッ素材料への適合性等を向上させることができると期待される。本発明の含フッ素有機化合物は、例えば、カーボンファンクショナルシラン等を製造する場合の中間原料として有用であると期待される。

【図面の簡単な説明】

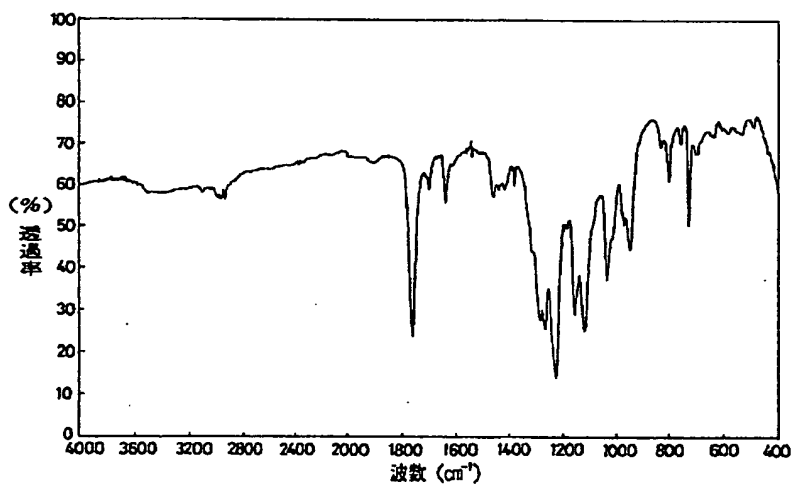
50 【図1】実施例1で合成された含フッ素有機化合物の赤

外線吸収スペクトルを示すグラフである。

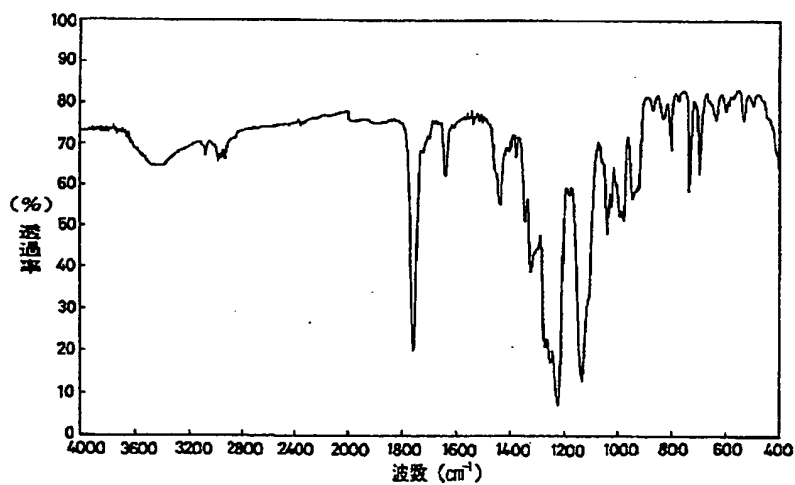
外線吸収スペクトルを示すグラフである。

【図2】実施例3で合成された含フッ素有機化合物の赤

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 山口 博正

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 福田 健一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(6)

特開平5-238988

(72)発明者 宗澤 一俊
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内